I. Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Amino-diphenyl- und Aminotriphenylmethanderivaten.

II. Kondensationsversuche von Ketomethanderivaten mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff.

III. Versuche zur Darstellung von Thiobenzilsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Menelaos Gr. Tsitsis
aus Naussi (Griechenland).

Halle (Saale)
Buchdruckerei von Heinrich John
1915.

Referent: Professor Dr. **Schulze.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0090

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Erster Teil. — Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminodiphenyl- und Aminotriphenylmethanderivaten.

A. Theoretischer Teil . . . . . 7—14

B. Praktischer Teil.

Kondensation von pp'-Diamidobenzophenon mit p-Toluylaldehyd, Zimtaldehyd, Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, p-Aethoxybenzaldehyd und Anisaldehyd . . . . . 16—18

Kondensation von p-Amidobenzophenon mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und p-Aethoxybenzaldehyd . . . 18—20

Kondensation von pp'-Diamidodiphenylharnstoff mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd und Cuminaldehyd . . . . . 20—21

Kondensation von pp'-Diamidodiphenylmethan mit Benzaldehyd, p-Toluylaldehyd, Anisaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und Zimtaldehyd . . 21—23

Kondensation von p-Amidodiphenylmethan mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und p-Aethoxybenzaldehyd . . . . . 23—25

Kondensation von pp'-Diamidotriphenylmethan mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und Zimtaldehyd . . . . . 25—26

Darstellung von pp'-Diamidobenzalaceton . . . 27

Zweiter Teil. — Kondensationsversuche von Ketomethanderivaten mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff.

Seite

A. Theoretischer Teil . . . . . 28—30

B. Praktischer Teil.

Kondensationsversuche von Benzpinakon, Benzalverb. des uns. Diphenylacetons, Benzaldibenzylketon, Monobenzaldiäthylketon und Cinnamylidenacetophenon mit Benzol und Aluminium chlorid. . . . . 31—34

Kondensationsversuche von Diphenylpropiophenon, Benzalacetophenon, Benzalverb. des uns. Diphenylacetons, Benzaldibenzylketon, Cinnamylidenacetophenon und Monobenzaldiäthylketon mit Benzaldehyd und Salzsäure . 32—35

Dritter Teil. — Versuche zur Darstellung von Thiobenzilsäure.

A. Theoretischer Teil . . . . . 36—38

B. Praktischer Teil.

Versuche zur Darstellung von Thiobenzilsäure aus Bromdiphenylessigsäure und NaHS . . . 38—39

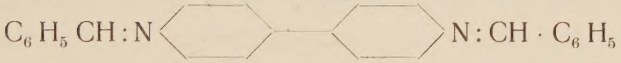
Darstellung von Aethoxy- und Methoxydiphenylessigsäure . . . . . 39—41

Versuche zur Darstellung von Thiobenzilsäure aus Chlordiphenylessigester . . . . . 41—43

Erster Teil.

Untersuchung über die Struktur der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminodiphenyl- und Aminotriphenylmethanderivaten.

A. Theoretischer Teil.



Dibenzalbenzidin und mehrere andere von Gattermann[1]) durch Kondensation von Benzidin mit aromatischen Aldehyden dargestellte Verbindungen zeigen die Eigenschaft, daß ihre Schmelzen zunächst kristallinisch-flüssig sind.

Weiter ist von Vorländer[2]) und seinen Schülern eine ganze Reihe von Biphenylderivaten dargestellt worden, die auf ihre liquokristallinischen Eigenschaften untersucht wurden, z. B. Azoxybiphenyl, Azobiphenyl, Anisalaminobiphenyl, p-Nitrobenzalaminobiphenyl, Phenylbenzalaminobiphenyl.

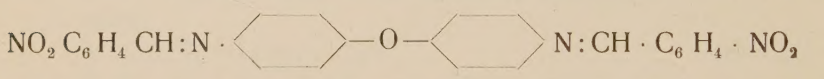
Alle diese Verbindungen erwiesen sich liquokristallinisch. Daraus geht hervor, daß die Biphenyl-Gruppe

zur Bildung von kristallinisch-flüssigen Substanzen sehr geeignet ist. Auffallend aber waren die Resultate, welche Vorländer und

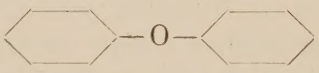
[1]) L. Gattermann: Chem. Zentralblatt 1906, II, S. 603 und L. Gattermann und Wolfson: Dissertation, Freiburg 1905.

[2]) Vorländer: „Kristallinisch-flüssige Substanzen".

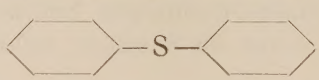
Wolferts [1]) bei Untersuchung von Phenoxy-Derivaten beobachteten. Sie fanden, daß Anisalaminodiphenyläther, Phenoxybenzalazin, Phenoxyacetophenonazin, Phenoxybenzalcyklopentanon keine flüssig-kristallinischen Eigenschaften zeigten. Vorländer und Weber [2]) untersuchten dann die Kondensationsprodukte von pp'-Diamidodiphenyläther, p-Amidodiphenyläther, pp'-Nitroamidodiphenyläther, pp'-Methoxyamidodiphenyläther mit aromatischen Aldehyden, ferner das Diacetat des pp'-Diamidodiphenyläthers, die Diacetyl- und Dibenzoylverbindung des pp'-Dioxydiphenyläthers und endlich die hochmolekulare acetylierte und benzoylierte Verbindung des diazotierten und mit Phenol gekuppelten pp'-Diamidodiphenyläthers und fanden sie sämtlich mit einziger Ausnahme des Di-pp'-Nitrobenzal, pp'-Diamidodiphenyläthers,



welches monotropkristallinisch-flüssig ist, als nicht liquokristallin. Im Gegensatz also zur Biphenyl-Gruppe ist die Biphenyläther-Gruppe



nicht fähig durch Anlagerung von verschiedenen aromatischen Resten an ihre beiden Parastellungen und die dadurch erzielte scheinbare lineare Verlängerung ihres Moleküls kristallinisch-flüssige Substanzen zu bilden. Außerdem untersuchten Weber und Vorländer noch folgende Derivate des pp'-Diamidodiphenyläthers. Di-p-Benzal-pp'-Diamidodiphenylthioäther, Di-p-Cinnamyliden-pp'-Diamidodiphenylthioäther, Di-p-Anisal-pp'-Diamidodiphenylthioäther, Di-pp'-Aethoxybenzal-pp'-Diamidodiphenylthioäther, Di-pp'-Nitrobenzal-pp'-Diamidodiphenylthioäther, Di-pp'-Methylbenzal-pp'-Diamidodiphenyläther. Alle diese Körper schmelzen normal und weisen keine liquokristalline Eigenschaften auf. Die Diphenylthioäther-Gruppe



---

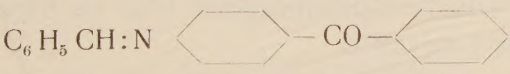
[1]) Dissertation, Halle a. S.
[2]) Dissertation, Halle a. S.

hat also ebenfalls keine Neigung zur Bildung von flüssig-kristallinischen Substanzen.

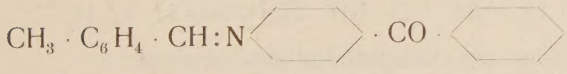
Es bot nun ein gewisses Interesse, zu untersuchen, ob nicht diejenigen Körper, welche anstelle des zwischen den beiden Phenylgruppen stehenden Sauerstoffs, bez. Schwefels die Carbonyl- bzw. die Methylengruppe enthalten, eine größere Tendenz zeigten in den flüssig-kristallinischen Zustand überzugehen. Zu diesem Zwecke habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Vorländer die Kondensationsprodukte des pp'-Diamidobenzophenons, des p-Amidobenzophenons, des pp'-Diamidodiphenylharnstoffs, des pp'-Diamidodiphenylmethans, des p-Amidodiphenylmethans, des pp'-Diamidotriphenylmethans mit aromatischen Aldehyden dargestellt und auf ihre kristallinisch flüssigen Eigenschaften geprüft.

Zur Darstellung des pp'-Diamidobenzophenons bin ich von Diphenylmethan ausgegangen. Nach W. H. Doer[1]) geht Diphenylmethan durch Einwirkung von konz. Salpetersäure in pp'-Dinitrodiphenylmethan über, welches durch Behandlung mit Chromsäureanhydrid, in Eisessiglösung zu pp'-Dinitrobenzophenon oxydiert wird.[2]) Letzteres wurde dann durch Reduktion mittels Zinnchlorür in alkoholischer Lösung und gasförmiger Salzsäure in pp'-Diamidobenzophenon übergeführt.[3]) Aus dem durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigten und bei 240—240,5° schmelzenden pp'-Diamidobenzophenon wurden folgende Kondensationsprodukte dargestellt.

Di-p-Benzal-pp'-Diamidobenzophenon:



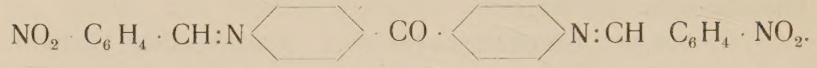
Di-p-Methylbenzal-pp'-Diamidobenzophenon:



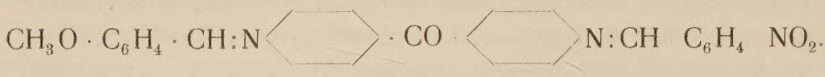
Di-p-Aethoxybenzal-pp'-Diamidobenzophenon:

[1]) B. 5, 795.
[2]) 194, 369.
[3]) A. 296, 226.

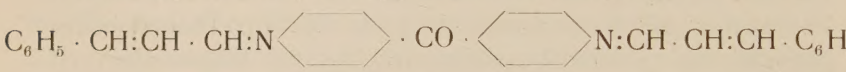
Di-p-Nitrobenzal-pp'-Diamidobenzophenon:



Di-p-Anisal-pp'-Diamidobenzophenon:

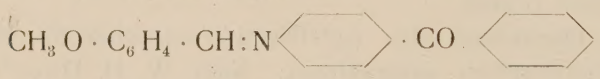


und Di-p-Cinnamyliden-pp'-Diamidobenzophenon:



Aus Mono-p Amidobenzophenon habe ich folgende Kondensationsprodukte dargestellt.

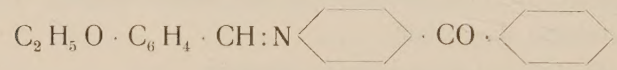
Anisal-p-Amidobenzophenon:



Cinnamyliden-p-Amidobenzophenon:

p-Nitrobenzal-p-Amidobenzophenon:

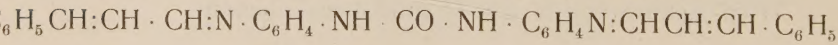
p-Aethoxybenzal-p-Amidobenzophenon:



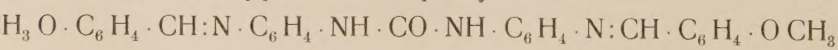
Aus dem pp'-Diamidodiphenylharnstoff habe ich folgende Kondensationsprodukte dargestellt.

Di-p-Benzal-pp'-Diamidodiphenylharnstoff:

Di-p-Cinnamyliden-pp'-Diamidodiphenylharnstoff:



Di-p-Anisal-pp'-Diamidodiphenylharnstoff:



Außerdem untersuchte ich auf kristallinisch flüssige Eigenschaften folgende Derivate des Diphenyl- und Triphenylmethans.

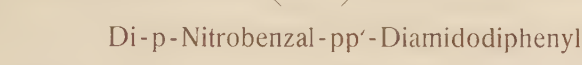
Aus pp'-Diamidodiphenylmethan, Di-p-Benzal-pp'-Diamidodiphenylmethan:

(Letztere Verbindung ist schon von Gram[1]) dargestellt worden.)

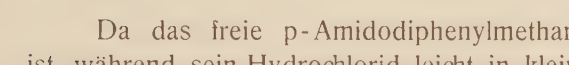
Di-p-Methylbenzal-pp'-Diamidodiphenylmethan:

Di-p-Anisal-pp'-Diamidodiphenylmethan:

Di-p-Cinnamyliden-pp'-Diamidodiphenylmethan:



Di-p-Nitrobenzal-pp'-Diamidodiphenylmethan:

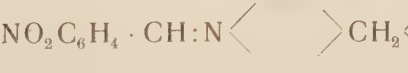


Da das freie p-Amidodiphenylmethan schwer zugänglich ist, während sein Hydrochlorid leicht in kleinen farblosen Nadeln auskristallisiert, bin ich von letzterem ausgegangen. Das Hydrochlorid wurde jedesmal mit der genau berechneten Menge von Natriumalkoholat versetzt und die auf diese Weise vorbereitete Lösung des freien Aminokörpers mit aromatischen Aldehyden vermischt. Ich erhielt folgende Kondensationsprodukte des p-Amidodiphenylmethans.

p-Benzal-p-Amidodiphenylmethan:

p-Anisal-p-Amidodiphenylmethan:

pp'-Nitrobenzal-p-Amidodiphenylmethan:

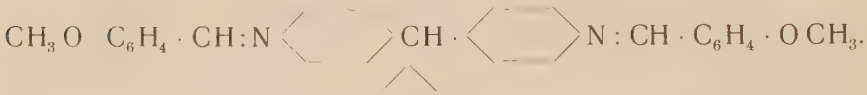


[1]) B. 25, 303.

pp'-Aethoxybenzal-p-Amidodiphenylmethan:

Aus pp'-Diamidotriphenylmethan erhielt ich zwei Kondensationsprodukte.

Di-p-Anisal-pp'-Diamidotriphenylmethan:



Di-pp'-Nitrobenzal-pp'-Diamidotriphenylmethan:

Von allen diesen Verbindungen war auffallenderweise nur Di-p-Anisal, pp'-Diamidodiphenylharnstoff enantiotrop kristallinisch flüssig, während alle übrigen keine liquokristalline Eigenschaften aufwiesen.

Weiter habe ich das pp'-Dinitrodibenzalaceton

nach Petrenko-Kritschenko[1]) durch Kondensation von Aceton und p-Nitrobenzaldehyd mittels einiger Tropfen von Natronlauge und Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid rein dargestellt. Nach A. v. Baeyer und Becker,[2]) welche denselben Körper aus p-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon und p-Nitrobenzaldehyd erhielten, entsteht dabei zuerst ein Additionsprodukt, welches beim Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid 2 Mol. Wasser verliert und in die ungesättigte Verbindung pp'-Nitrobenzalaceton übergeht.

[1]) B. 31, 1511.
[2]) B. 16, 1969.

Die Schmelze des pp'-Dinitrodibenzalacetons unter gewöhnlichem Mikroskope beobachtet, zeigt keine liquokristalline Eigenschaften.

Das von mir durch Reduktion des pp'-Dinitrodibenzalacetons mittels Zinnchlorür und gasförmiger Salzsäure dargestellte pp'-Diamidodibenzalaceton

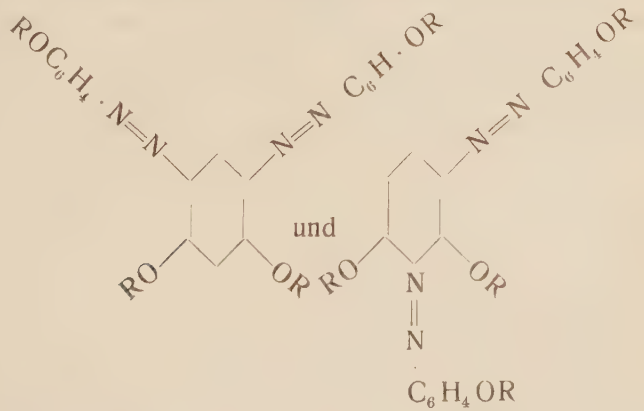
$$NH_2C_6H_4 \cdot CH:CH \quad CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4NH_2$$

schmilzt überhaupt nicht, sondern bei 212° fängt der bei gewöhnlicher Temperatur ziegelrot aussehende Körper sich zu bräunen, bei 300° wird er kohlschwarz und bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt sich ein Teil der Zersetzungsprodukte. Dann habe ich noch das p-Nitrobenzalacetophenon

$$NO_2C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

nach H. Wieland[1]) aus p-Nitrobenzaldehyd und Acetophenon durch Kondensation mit 5% methylalkoholischem Kali dargestellt und fand es nicht liquokristallin.

Die Untersuchungen Vorländers ergaben, daß ein enger Zusammenhang zwischen inneren Aufbau des Moleküls und liquokristallinen Eigenschaften existiert. Es hat sich herausgestellt, daß die Anisotropie der Flüssigkeiten in hohem Maße von der linearen Verlängerung des Moleküls abhängig ist. Diese lineare Gestaltung der Moleküle gestattet die Parallelrichtung derselben. Ist dagegen das Molekül anders aufgebaut, winkelförmig wie bei o- und m-Derivaten oder kreuzförmig wie bei



[1]) B. 37, 1149.

so können die Moleküle jede beliebige Lage zu einander einnehmen und in der Tat sind derartige Verbindungen nicht kristallinisch flüssig.

Wenn also im Gegensatz zu Biphenyl-Derivaten die Diphenyläther-, Biphenylthioäther-, Benzophenon-, Diphenylmethan-, Aceton-Derivaten, wie es in der Tabelle S. 15 zu sehen ist, nicht kristallinisch-flüssig sind, so wird man die Ursache davon in dem räumlichen Aufbau der Moleküle suchen. Vorländer und Weber nehmen bei den Diphenyläther-Derivaten an, daß das Molekül an der Stelle des Sauerstoffs geknickt ist, daß also die bisherige Schreibweise der Strukturformel des Diphenyläthers

nicht den kristallinisch-flüssigen Eigenschaften Rechnung trägt. Während, wenn man eine winkelförmige Ausbreitung der Sauerstoffvalenzen annimmt,

das Fehlen von Liquokristallen bei Diphenyläther-Derivaten leicht erklärlich ist. Nach meinen Versuchen kann man den Derivaten des Diphenylmethans und Benzophenons auch keine lineare Struktur zuschreiben. Wenn man im Auge behält, daß diese Körper Derivate des Methans sind, dessen Struktur durch ein Tetraeder veranschaulicht wird, so stehen meine Ergebnisse in Übereinstimmung mit den Resultaten stereo-chemischer Forschungen.

Aldehyde	pp'-Diamidobenzophenon	pp'-Diamidodiphenylmethan [1])	pp'-Diamidodiphenylthioäther [2])	pp'-Diamidodiphenyläther [2])
Benzaldehyd	F = 192—192,5° nicht kr. flüssig	F = 208° nicht kr. flüssig	F = 178° nicht kr. flüssig	F = 180,5—181° nicht kr. flüssig
Zimtaldehyd	F = 224,7° nicht kr. flüssig	F = 156—157° nicht kr. flüssig	F = 183° nicht kr. flüssig	F = 210° nicht kr. flüssig
Anisaldehyd	F = 239,9° nicht kr. flüssig	F = 158° nicht kr. flüssig	F = 206,5° nicht kr. flüssig	F = 234,5° nicht kr. flüssig
p-Aethoxybenzaldehyd	F = 223,5—224° nicht kr. flüssig	—	F = 196° nicht kr. flüssig	F = 217° nicht kr. flüssig
p-Nitrobenzaldehyd	F = 201,6—202,6° nicht kr. flüssig	F = 218° nicht kr. flüssig	F = 186° nicht kr. flüssig	F = 193° nicht kr. flüssig
p-Methylbenzaldehyd	F = 221,7—222,2° nicht kr. flüssig	F = 145—145,5° nicht kr. flüssig	F = 198° nicht kr. flüssig	F = 206° nicht kr. flüssig

[1]) B. 25, 303.
[2]) Dissertation, Halle a. S.

B. Praktischer Teil.

pp'-Diamidobenzophenon + Benzaldehyd.

Das zu den Versuchen benutzte pp'-Diamidobenzophenon habe ich aus Diphenylmethan folgendermaßen dargestellt.

Diphenylmethan wurde nach W. H. Doer[1]) durch Einwirkung von konz. Salpetersäure in pp'-Dinitrodiphenylmethan übergeführt und dieses dann nach Staedel[2]) durch Einwirkung von Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung zu pp'-Dinitrobenzophenon (Schmelzpunkt 189°) oxydiert. Den letzteren Körper reduzierte ich nach den Angaben von Biltz[3]) in alkoholischer Lösung mittels Zinnchlorür und gasförmiger Salzsäure und reinigte das pp'-Diamidobenzophenon durch Umkristallisieren aus Alkohol. (Schmelzpunkt 240°.)

Die Lösung von 0,5 g pp'-Diamidobenzophenon in 15 ccm abs. Alkohol, wurde mit 0,5 g Benzaldehyd versetzt und auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde der schon auf dem Wasserbade sich ausscheidende Niederschlag abgesaugt, mit Sodalösung auf der Nutsche gewaschen, um etwa beigemengte Benzoesäure wegzunehmen. Nachdem die letzte Spur von Soda durch Waschen mit Wasser entfernt war, trocknete ich das Produkt und kristallisierte es aus Chloroform + Methylalkohol um. Das Kondensationsprodukt bildet farblose glänzende Blättchen, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton. Schwer löslich in Alkohol. (Schmelzpunkt 191,5—192°, Korr. 197,1—197,6°.) Die Schmelze zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidobenzophenon + p-Toluylaldehyd.

0,5 g pp'-Diamidobenzophenon in 15 ccm abs. Alkohol gelöst, brachte ich mit 0,53 g p-Toluylaldehyd zusammen und erhitzte die Mischung auf dem Wasserbade drei Stunden lang. Beim Erkalten schied sich ein kristallinischer Niederschlag ab,

[1]) B. 5, 795.
[2]) A. 194, 369.
[3]) A. 296, 226.

der mit Soda gewaschen, getrocknet und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert wurde. Farblose Blättchen. (Schmelzpunkt 220,5—221°, Korr. Schmelzpunkt 227,9—228,4°.)

I. 0,1962 g Substanz gaben bei 13° und 759 mm 11,7 ccm N.
II. 0,1984 g Substanz gaben bei 12,5° und 759 mm 11,6 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{29}H_{24}ON_2$	I	II
N: 6,73 g %	7,04 g %	6,96 g %

Die Schmelze zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidobenzophenon + p-Nitrobenzaldehyd.

Zur Darstellung des Di-pp'-Nitrobenzal-pp'-Diamidobenzophenons schmolz ich 0,5 g pp'-Diamidobenzophenon mit 0,65 g p-Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade zusammen. Anfangs bildet sich eine rotbraune zähe Flüssigkeit, welche beim weiteren Erwärmen zu einer gelben Schmelze erstarrt. Die Schmelze wird mit 20 ccm abs. Alkohol übergossen und 15—20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der feste Rückstand abgesaugt, mit Soda gewaschen, getrocknet und aus Aceton + Petroläther umkristallisiert. Rotbraune Blättchen. (Schmelzpunkt 201—202°, Korr. Schmelzpunkt 207,2—208,2°.) Die Schmelze zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidobenzophenon + Anisaldehyd.

Die Lösung von 0,2 g Diamidobenzophenon und 0,23 g Anisaldehyd in 15 ccm abs. Alkohol kochte ich auf dem Wasserbade vier Stunden lang. Beim Erkalten scheidet sich ein Niederschlag aus, den ich mit Soda wusch, trocknete und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisierte. Es sind fast farblose, ins Gelb stechende Blättchen. (Schmelzpunkt 239°, Korr. 247,9°.) Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidobenzophenon + Zimmtaldehyd.

Eine Lösung von 0,5 g pp'-Diamidobenzophenon in 25 ccm abs. Alkohol wurde mit 1 g Zimmtaldehyd zusammengebracht und drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht.

Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Soda gewaschen, und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert. Schöne gelbgrüne Blättchen. (Schmelzpunkt 224°, Korr. 231,8°.)

I. 0,2092 g Substanz gaben bei 12,9° und 762 mm 11,6 ccm N.
II. 0,2010 g Substanz gaben bei 13° und 760 mm 11 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{31}H_{24}N_2O$	I	II
N: 6,36 g %	6,70 g %	6,53 g %

Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidobenzophenon + p-Aethoxybenzaldehyd.

Die Lösung von 0,5 g Diamidobenzophenon in 25 ccm abs. Alkohol wurde mit 0,7 g p-Aethoxybenzaldehyd versetzt, einen Tag lang auf dem Wasserbade gekocht, und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage hatte sich ein Brei von feinen Blättchen gebildet, der abgesaugt, mit Soda gewaschen, und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert wurde. Farblose Blättchen. (Schmelzpunkt 223,5—224°, Korr. 231,3—231,8°.) Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

p-Amidobenzophenon + Benzaldehyd.

Das zu den Versuchen benutzte p-Amidobenzophenon erhielt ich aus dem käuflichen p-Amidobenzophenon durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. (Schmelzpunkt 124°.) Die Lösung von 1 g p-Amidobenzophenon in 20 ccm abs. Alkohol wurde mit 0,52 g Benzaldehyd versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler drei Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich ein Öl aus, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

p-Amidobenzophenon + Anisaldehyd.

Bessere Resultate erzielte ich bei der Kondensation mit Anisaldehyd.

1 g Amidobenzophenon schmolz ich mit 0,7 g Anisaldehyd auf dem Wasserbade zusammen. Nachdem die Wasserdampf-

entwicklung aufgehört hatte, übergoß ich die Schmelze mit 20 ccm abs. Alkohol und erwärmte fünf Minuten lang auf dem Wasserbade. Der vom Alkohol nicht gelöste Anteil wurde abgesaugt, mit Soda gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen. (Schmelzpunkt 122°, Korr. 123,4°.

I. 0,2118 g Substanz gaben bei 7,5° und 750 mm 8,3 ccm N.
II. 0,222 g Substanz gaben bei 9° und 749 mm 8,5 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21} H_{17} O_2 N$	I	II
N: 4,44 g % N	4,71 g %	4,56 g %

Der Körper ist nicht flüssig-kristallinisch.

p-Amidobenzophenon + Zimmtaldehyd.

Ähnlich erfolgte die Darstellung des Cinnamylidenderivates. Dazu schmolz ich 1 g p-Amidobenzophenon mit 0,7 g Zimmtaldehyd auf dem Wasserbade zusammen. Dann wurde die Schmelze mit 20 ccm abs. Alkohol übergossen und fünf Minuten lang auf dem Wasserbade gekocht. Das Produkt wurde ebenso, wie beim vorigen Versuche weiter verarbeitet und aus Alkohol + Wasser umkristallisiert. Ockergelbes Pulver. (Schmelzpunkt 103—105°, Korr. 104,4—106,4°.)

p-Amidobenzophenon + p-Nitrobenzaldehyd.

1 g p-Amidobenzophenon wurde mit 0,76 g Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade solange zusammengeschmolzen, bis kein Wasserdampf mehr entwich. Dann wurde das Produkt mit 20 ccm abs. Alkohol übergossen und das Produkt, wie oben angegeben, weiter verarbeitet. Aus Chloroform + Methylalkohol kristallisiert es in schönen schwach grünlich gefärbten Nadeln. (Schmelzpunkt 162—163°, Korr. 166,1—167,1.)

I. 0,1301 g Substanz gaben bei 12° und 756 mm 9,5 ccm N.
II. 0,1858 g Substanz gaben bei 13° und 759 mm 12,8 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20} H_{14} O_3 N_2$	I	II
N: 8,48 g %	8,70 g %	8,21 g %.

Der Körper ist nicht kristallinisch-flüssig.

p-Amidobenzophenon + p-Aethoxybenzaldehyd.

Auch das p-Aethoxybenziliden-p-Aminobenzophenon läßt sich leicht in analoger Weise erhalten. Zu seiner Gewinnung wurde 1 g p-Amidobenzophenon mit 0,7 g p-Aethoxybenzaldehyd auf dem Wasserbade solange zusammengeschmolzen, bis kein Wasserdampf mehr entwich. Das Produkt wurde in üblicher Weise weiter verarbeitet. Aus Methylalkohol wurde es umkristallisiert. Bräunliche Kristalle. (Schmelzpunkt 113—114°, Korr. Schmelzpunkt 115—116°.) Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidodiphenylharnstoff + Benzaldehyd.

Der zu den Versuchen benutzte pp'-Diamidodiphenylharnstoff wurde aus dem käuflichen pp'-Diamidodiphenylharnstoff durch Umkristallisieren aus Alkohol erhalten.

0,2 g pp'-Diamidodiphenylharnstoff wurde mit der neun- bis zehnfachen Menge Benzaldehyd über kleiner Flamme vorsichtig solange erhitzt, bis alles gelöst war. Beim Erkalten bildet sich ein Brei von schönen großen Kristallen, welche abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Soda gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Farblose Blättchen. (Schmelzpunkt 137—138°, Korr. Schmelzpunkt 140—141°.)

I. 0,1392 g Substanz gaben bei 9° und 753 mm 15,2 ccm N.

II. 0,1424 g Substanz gaben bei 8° und 745 mm 15,7 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{27}H_{22}ON_4$	I	II
N: 13,39 g %	12,98 g %	13,12 g %.

Die Kristalle zeigen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidodiphenylharnstoff + Anisaldehyd.

0,2 g pp'-Diamidodiphenylharnstoff erhitzte ich mit der acht- bis neunfachen Menge Anisaldehyd solange über freier Flamme, bis alles in Lösung ging. Beim Erkalten bildet sich ein Brei von großen Nadeln, welche, wie oben angegeben, weiter verarbeitet und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert wurden. Gelbgrüne Blättchen. Sie bilden bei 200—201°, Korr.

206,4—207,4° eine trübe Lösung, welche erst bei 288°, Korr. 301° sich klärt. Der Körper ist anisotrop. kristallinisch-flüssig.

pp'-Diamidodiphenylharnstoff + Zimmtaldehyd.

0,2 g pp'-Diamidodiphenylharnstoff wurden mit der 15fachen Menge Zimmtaldehyd solange erwärmt, bis alles in Lösung ging. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich ein Brei von Kristallen ab, welche abgesaugt, mit Soda gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurden. Goldgelbe Kristalle. (Schmelzpunkt 214,5—215,5°, Korr. 218,8—219,8°.)

I. 0,1850 g Substanz gaben bei 8° und 742 mm 18,5 ccm N.
II. 0,1750 g Substanz gaben bei 8° und 742 mm 17,5 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{31}H_{26}ON_4$	I	II
N: 11,91 g %	11,86 g %	11,67 g %.

Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidodiphenylharnstoff + Cumminaldehyd.

0,2 g pp'-Diamidodiphenylharnstoff habe ich mit der 15fachen Menge von Cumminaldehyd solange erhitzt, bis alles in Lösung ging. Beim Erkalten der Lösung schieden sich keine Kristalle ab. Nach Entfernung des überschüssigen Aldehyds bekam man ein Öl, dessen weitere Verarbeitung aufgegeben wurde.

pp'-Diamidodiphenylmethan + Benzaldehyd.

Das zu den Kondensationsversuchen benutzte pp'-Diamidodiphenylmethan erhielt ich aus dem käuflichen pp'-Diamidodiphenylmethan durch Kristallisation aus Ligroin. Zu den nachstehenden Versuchen verwendete ich dieses reine Material. (Schmelzpunkt 88—89°.)

0,5 g pp'-Diamidodiphenylmethan wurden mit 15 ccm abs. Alkohol und 0,52 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang erwärmt. Den entstandenen Niederschlag trocknete ich nach dem Absaugen und Auswaschen mit Sodalösung und kristallisierte ihn aus Chloroform + Methyl-

alkohol um. (Schmelzpunkt 128°.) Die Eigenschaften des Körpers stimmten überein mit denen, des von Gram[1]) dargestellten Dibenziliden-Di-p-Diamidodiphenylmethans.

pp'-Diamidodiphenylmethan + Toluylaldehyd.

Analog, wie beim vorhergehenden Versuche, verfuhr ich zur Darstellung des entsprechenden Toluylaldehydabkömmlings. Ich kochte dazu die Lösung von 0,5 g pp'-Diamidodiphenylmethan in 15 ccm Alkohol mit 0,7 g Toluylaldehyd eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, gewaschen, getrocknet, und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert. (Schmelzpunkt 145—145,5°, Korr. 148,3—148,8°.) Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidodiphenylmethan + Anisaldehyd.

Entsprechend den vorher beschriebenen Verbindungen gewann ich das gewünschte Kondensationsprodukt durch halbstündiges Kochen der Lösung von 1 g pp'-Diamidodiphenylmethan in 15 ccm abs. Alkohol mit 1,2 g Anisaldehyd auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Soda gewaschen, getrocknet und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert. Farblose Kristalle. (Schmelzpunkt 158°, Korr. 161,8°.)

I. 0,1724 g Substanz gaben bei 12° und 750 mm 9,7 ccm N.
II. 0,1950 g Substanz gaben bei 13° und 760 mm 10,2 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{29} H_{26} O_2 N_2$	I	II
N: 6,45 g %	6,65 g %	6,24 g %.

Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidodiphenylmethan + Zimmtaldehyd.

Auch hier erhitzte ich 1 g Diamidodiphenylmethan, gelöst in 15 ccm abs. Alkohol, mit 1,3 g Zimmtaldehyd eine halbe Stunde auf dem Wasserbade.

[1]) B. 25, 303.

Das in üblicher Weise vorgereinigte Cinnamylidenderivat kristallisierte ich aus Benzol + Petroläther um. Schwachgelbe Kristalle. (Schmelzpunkt 156 – 157°, Korr. 159—160,7°.) Der Körper ist nicht kristallinisch-flüssig.

pp'-Diamidodiphenylmethan + p-Nitrobenzaldehyd.

1 g pp'-Diamidodiphenylmethan wurde in 15 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 1,5 g p-Nitrobenzaldehyd versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildet sich zunächst eine rote Lösung, welche nach einigen Minuten beim Umschütteln zu einem Brei erstarrt. Der Brei wurde abgesaugt, mit Soda gewaschen, getrocknet, und das Rohprodukt aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln. (Schmelzpunkt 218°, Korr. 225,3°.)

I. 0,1576 g Substanz gaben bei 12° und 752 mm 15,8 ccm N.

II. 0,1448 g Substanz gaben bei 13° und 756 mm 15 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{27} H_{20} O_4 N_4$	I	II
N : 12,06 g %	11,88 g %	12,28 g %

Der Körper zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid + Natriummethylat + Benzaldehyd.

In den folgenden Versuchen bin ich von dem Hydrochlorid des p-Amidodiphenylmethans ausgegangen, welches in schönen farblosen Nadeln auskristallisiert. Ich habe bei jedem Versuche die alkoholische Lösung von Hydrochlorid mit der berechneten Menge Natriummethylat versetzt und so eine neutrale Lösung erhalten.

0,5 g p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid wurde in 10 ccm abs. Alkohol gelöst, die Lösung mit einer solchen von 0,052 g Natrium in 15 ccm Mythylalkohol neutralisiert und mit 0,24 g Benzaldehyd versetzt. Das Gemisch wurde 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Schon auf dem Wasserbade füllt sich der Kolben mit glänzenden Blättchen. Die Kristalle wurden abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit Soda-

lösung gewaschen, getrocknet, und aus Methylalkohol + Wasser umkristallisiert. Bräunliche Blättchen. (Schmelzpunkt 63°, Korr. 63,6°.) Der Körper zeigt beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid + Natriummethylat + Anisaldehyd.

Ganz ähnlich verläuft die Kondensation mit Anisaldehyd. Ich kochte dazu die Lösung von 0,5 g p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid in 10 ccm abs. Alkohol mit einer solchen von 0,052 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol und 0,26 g Anisaldehyd auf dem Wasserbade 3—4 Stunden lang. Das Produkt wurde, wie oben angegeben, weiter verarbeitet und aus Methylalkohol + Wasser umkristallisiert. Schwach rosa gefärbte Blättchen. (Schmelzpunkt 90,5—91°, Korr. Schmelzpunkt 91,7—92,2°.)

I. 0,2071 g Substanz gaben bei 8° und 745 mm 8,9 ccm N.

II. 0,2197 g Substanz gaben bei 8° und 746 mm 8,9 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21} H_{19} O N$	I	II
N : 4,65 g %	4,94 g %	4,65 g %

Der Körper zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid + Natriummethylat + Nitrobenzaldehyd.

Auch hier kochte ich 0,5 g p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid in 10 ccm abs. Alkohol nach Neutralisation mit 0,052 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol, mit 0,32 g p-Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade 3—4 Stunden lang. Das Reaktionsprodukt wurde wie bei den voranstehenden Versuchen weiter verarbeitet und aus Aethylalkohol + Wasser umkristallisiert. Gelbe kleine Nadeln. (Schmelzpunkt 99,5—100°, Korr. 101,4°.)

I. 0,1692 g Substanz gaben bei 8° und 742 mm 12,8 ccm N.

II. 0,1830 g Substanz gaben bei 9° und 745 mm 13,7 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20} H_{16} O_2 N_2$	I	II
N : 8,86 g %	8,97 g %	8,88 g %

Der Körper weist beim Schmelzen keine flüssig-kristallinische Eigenschaften auf.

p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid + Natriummethylat + p-Aethoxybenzaldehyd.

Die Lösung von 0,5 g p-Amidodiphenylmethanhydrochlorid wurde mit einer solchen von 0,052 g Natrium in 15 ccm abs. Alkohol neutralisiert; mit 0,3 g p-Aethoxybenzaldehyd versetzt und auf dem Wasserbade drei bis vier Stunden lang gekocht. Das Produkt wurde, wie oben angegeben, weiter verarbeitet und aus Methylalkohol umkristallisiert. Braune Nadeln. (Schmelzpunkt 85°, Korr. 86°.) Der Körper zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidotriphenylmethan + Benzaldehyd.

Das zu den Versuchen benutzte pp'-Diamidotriphenylmethan wurde nach A. von Baeyer[1]) aus Benzaldehyd und Anilin durch Kondensation mit salzsaurem Anilin dargestellt und aus Benzol mehrmals umkristallisiert. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Kristallbenzol aus der Benzollösung.

1 g Diamidotriphenylmethan + Kristallbenzol versetzte ich mit 0,6 g Benzaldehyd, übergoß das Gemisch mit 20 ccm abs. Alkohol, und kochte auf dem Wasserbade drei bis vier Stunden lang. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich ein Öl ab, welches zum Erstarren nicht gebracht werden konnte, sodaß seine weitere Verarbeitung aufgegeben werden mußte.

pp'-Diamidotriphenylmethan + Anisaldehyd.

1 g Diamidotriphenylmethan + 1 Mol. Kristallbenzol wurde in 20 ccm abs. Alkohol gelöst, mit 0,77 g Anisaldehyd zusammengebracht, und auf dem Wasserbade vier bis fünf Stunden lang gekocht. Schon während des Erhitzens auf dem Wasserbade entstand ein Niederschlag, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrte. Dieser wurde abgesaugt, mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet, und aus Chloroform + Methyl-

[1]) B. 37, 2860.

alkohol umkristallisiert. Graues Pulver. (Schmelzpunkt 189—190,5°, Korr. 194,5—196.)

I. 0,2204 g Substanz gaben bei 10° und 744 mm 10,5 ccm N.
II. 0,2111 g Substanz gaben bei 8° und 745 mm 9,9 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{35} H_{30} O_2 N_2$	I	II
N: 5,49 g %	5,60 g %	5,58 g %.

Die Schmelze dieser Verbindung zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidotriphenylmethan + p-Nitrobenzaldehyd.

1 g pp'-Diamidotriphenylmethan + 1 Mol. Kristallbenzol in 20 ccm abs. Alkohol gelöst brachte ich mit 0,85 g p-Nitrobenzaldehyd zusammen und erhitzte auf dem Wasserbade fünf bis sechs Stunden lang. Nach dem Erkalten der Lösung wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Soda gewaschen, getrocknet und aus Chloroform + Methylalkohol umkristallisiert. Gelbe kleine Nadeln. (Schmelzpunkt 186—187°, Korr. Schmelzpunkt 191,5—192,5°.)

I. 0,1562 g Substanz gaben bei 10° und 760 mm 13,5 ccm N.
II. 0,1412 g Substanz gaben bei 10° und 759 mm 12,2 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{33} H_{24} O_4 N_4$	I.	II
N: 10,37 g %	10,43 g %	10,41 g %.

Die Verbindung zeigt keine flüssig-kristallinische Eigenschaften.

pp'-Diamidotriphenylmethan + Zimmtaldehyd.

1 g pp'-Diamidotriphenylmethan + 1 Mol. Kristallbenzol wurde in 20 ccm abs. Alkohol gelöst, mit 0,75 g Zimmtaldehyd zusammengebracht und fünf bis sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Öl aus, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, sodaß seine weitere Verarbeitung aufgegeben werden mußte.

Darstellung von pp'-Diamidodibenzalaceton.

Das zur Reduktion benutzte pp'-Dinitrodibenzalaceton wurde nach Petrenko-Kritschenko[1]) durch Kondensation von Aceton und p-Nitrobenzaldehyd mittels Natronlauge und Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid rein dargestellt.

3,5 g pp'-Dinitrodibenzalaceton versetzte ich mit 150 ccm Alkohol, 17 g Zinnchlorür und sättigte das Gemisch auf dem Wasserbade mit trockenem gasförmigen Chlorwasserstoff. Die nach der Sättigung rot gefärbte Flüssigkeit wird über Nacht stehen gelassen, dann mit viel Wasser versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelzinn wird abfiltriert, das Filtrat eingedunstet und mit Natronlauge oder Ammoniak, das freie Amin als rotbrauner Niederschlag gefällt. Da solche Schwefelzinnniederschläge erfahrungsgemäß sehr viel, ja bei dieser Reaktion die Hauptmenge des neu gebildeten Körpers enthalten, so wurde der Schwefelzinn-Niederschlag mehrmals mit vorher ausgekochtem Wasser gekocht, abgesaugt und aus dem Filtrat mit Ammoniak das Amin in Freiheit gesetzt. Der neue Körper löst sich schwer in Alkohol, Benzol, Äther, etwas leichter in Aceton.

Die Acetonlösung versetzte ich mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich ein rotes Pulver, welches beim Trocknen im evakuierten Exsikator ziegelrot wird und beim Erhitzen sich zersetzt.

I. 0,1978 g Substanz gaben 0,5580 g CO_2
„ „ „ „ 0,1246 „ H_2O
II. 0,2108 „ „ „ 0,5950 „ CO_2
„ „ „ „ 0,1320 „ H_2O

I. 0,1532 g Substanz gaben bei 11° und 736 mm 13,9 ccm N.
II. 0,1422 g Substanz gaben bei 9° und 743 mm 12,6 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}O_{16}ON_2$	I.	II
C = 77,27 g %	76,95 g %	76,98 g %
H = 6,66 g „	7,04 g „	7,00 g „
N = 10,66 g „	10,56 g „	10,48 g „

[1]) B. 31, 1511.

Zweiter Teil.

Über Kondensation von Ketomethanderivaten mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff.

A. Theoretischer Teil.

Nach Vorländer und C. Rolle[1]) entsteht die Verbindung

$$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Die gleiche Verbindung ist schon von Kohler[1]) durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalacetophenon erhalten worden.

Bei der Reaktion des so dargestellten Diphenylpropiophenons mit Benzaldehyd und Salzsäure, konnte ich einen Körper isolieren, welcher aus Eisessig in weißen Nadeln kristallisiert und dessen Elementaranalyse die empirische Formel $C_{28}H_{23}OCl$ ergab. Demnach hat folgende Reaktion stattgefunden:

$$(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CHO + HCl \longrightarrow (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5 \cdot CHCl}{\underset{|}{CH}} \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Ich habe versucht, aus diesem neuen Körper den Chlorwasserstoff durch Behandlung mit verschiedenen Aminen abzuspalten und habe ihn mit Pyridin, Anilin, Dimethylanilin tagelang über freier Flamme erhitzt. Aber stets erhielt ich nach Entfernung des Amins den Ausgangskörper unverändert zurück.

Auch in der oben erwähnten, von Vorländer und Rolle dargestellten Verbindung

$$C_6H_5CHCl \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5 \cdot CHCl}{\underset{|}{CH}} \cdot CO\,C_6H_5$$

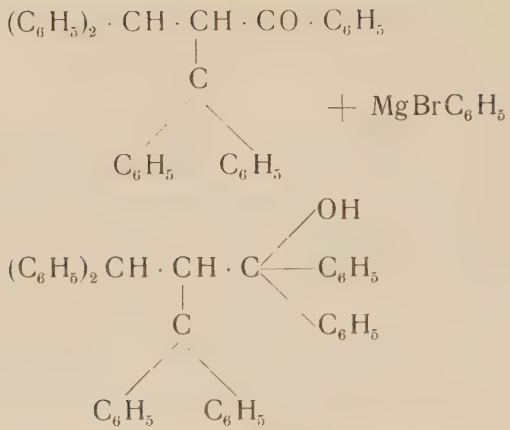
haftet das Chlor ziemlich fest.

Die Verbindung $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5CHCl) \cdot CO \cdot C_6H_5$ habe ich dann mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und Benzol versetzt. Die Absicht war, das Chlor durch den Benzol-Rest zu ersetzen und weiter die daraus entstehende Verbindung mit Hilfe der Grignardschen Reaktion in das zugehörige Karbinol überzuführen.

Aus letzterem hätte man vielleicht ein Hexaphenylpropan erhalten können:

$$(C_6H_5)_2CH \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5 \cdot CHCl}{\underset{|}{CH}} \cdot CO\;C_6H_5 + AlCl_3 + C_6H_6 \longrightarrow$$

[1]) Anal. Chem., J. 29, 352.



Bei der Ausführung des Versuches zeigte sich aber, daß die Verbindung $(C_6H_5)_2CH \cdot CH \cdot (C_6H_5CHCl) \cdot CO \cdot C_6H_5$ beim behandeln mit Aluminiumchlorid und Benzol einen Körper gibt, welcher aus Alkohol umkristallisiert, bei 96° schmilzt, und der sich durch Mischprobe und Darstellung seines Bromids und Oxims[1]) als identisch mit Diphenylpropiophenon erwies. Das Aluminiumchlorid hat also nur spaltend gewirkt.

Ich habe weiter noch folgende Körper mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff zu kondensieren versucht:

Benzalverbindung des unsym. Diphenylacetons.
Benzaldibenzylketon.
Cinnamylidenacetophenon.

Alle diese Körper reagierten nicht mit Benzaldehyd und Salzsäure.

[1]) Kohler: Am. Chem. J. 29 (392—462).

B. Praktischer Teil.

Benzpinakon + Aluminiumchlorid + Benzol.

0,5 g Benzpinakon wurden in 15 g Benzol gelöst und die Lösung mit 7 g feinpulverisierten wasserfreien Aluminiumchlorid portionsweise unter fortwährendem Schütteln versetzt. Dann erwärmte ich das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, der mit Chlorcalciumrohr versehen war, drei Stunden lang, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Reaktionsgemisch goß ich dann in Eis und brachte die basischen Aluminiumsalze mit konz. Salzsäure in Lösung. Dann hob ich die etwas trübe Benzolschicht ab, filtrierte und dunstete ein. Der Versuch wurde in ganz trockenem Gefäße ausgeführt und drei bis vier Mal wiederholt. Aber in allen Fällen hatten sich lackartige Substanzen gebildet, welche trotz verschiedener Behandlung (trocknen, im Exsikator, reiben) sich nicht kristallinisch erhalten ließen.

Benzalverbindung des unsym. Diphenylacetons + Salzsäure + Benzol + Aluminiumchlorid.

Die Lösung von 0,6 g Benzalverbindung des unsym. Diphenylacetons wurde mit trockenem Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt und mit 4 g Aluminiumchlorid in mehreren Anteilen versetzt. Das Gemisch wurde dann drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und genau wie beim voranstehenden Versuche weiter verarbeitet. Der Versuch wurde öfters wiederholt, aber stets konnte ich nur eine halbfeste amorphe Masse isolieren.

Benzaldibenzylketon + Salzsäure + Benzol + Aluminiumchlorid.

0,5 g Benzaldibenzylketon brachte ich mit 8 g Benzol zusammen und leitete trockenen Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung ein. Die Lösung versetzte ich mit 2 g Aluminiumchlorid und verarbeitete weiter, wie oben angegeben. Das Resultat waren zähe Flüssigkeiten, welche sich aus keinem Lösungsmittel kristallinisch erhalten ließen.

Monobenzaldiäthylketon + Salzsäure, Benzol, Aluminiumchlorid.

Eine Lösung von 1 g Monobenzaldiäthylketon in 8 g Benzol sättigte ich mit trockenem Chlorwasserstoff und versetzte mit 3 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen. Dabei tritt eine stürmische Salzsäureentwicklung auf. Das Reaktionsgemisch wurde wie bei den vorausstehenden Versuchen weiter verarbeitet. Das Resultat waren auch hier Lacke, welche trotz vieler Bemühungen nicht zum kristallisieren waren, sodaß ihre weitere Verarbeitung aufgegeben werden mußte.

Cinnamylidenacetophenon + Salzsäure + Benzol + Aluminiumchlorid.

Das zu den Untersuchungen benutzte Cinnamylidenacetophenon habe ich nach M. Scholz[1]) aus Zimmtaldehyd und Acetophenon durch Kondensation mit 10 % Natronlauge dargestellt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Den Kondensationsversuch führte ich so aus, daß ich die Lösung von 1 g Cinnamylidenacetophenon in 8 g Benzol bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Chlorwasserstoff sättigte und allmählich mit 3 g Aluminiumchlorid versetzte. Nach der üblichen Behandlung des Reaktionsgemisches erhält man eine halbfeste amorphe Masse, die ich

a) mit Chromsäure in Eisessiglösung,
b) mit Permanganat in Acetonlösung

zu oxydieren versucht habe. Es ist mir aber nicht gelungen, daraus einen gut definierten festen Körper zu erhalten.

Diphenylpropiophenon + Benzaldehyd + Salzsäure.

Die Lösung von 1,5 g Diphenylpropiophenon in 8 g Benzaldehyd wurde bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die Flasche blieb dann gut verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach drei Tagen hatte sich ein Niederschlag gebildet, welcher abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet wurde. Man erhält so einen weißen Körper, welcher sich in

[1]) B. 28, 1730.

Benzol leicht, in Eisessig schwerer löst. Aus Eisessig kristallisiert er in farblosen Nadeln, Schmelzpunkt 185°. In konz. H_2SO_4 löst er sich unter Abgabe von Chlorwasserstoff mit gelbbrauner Farbe auf. Aus 1,5 g Diphenylpropiophenon konnte ich 1 g reines Hydrochlorid erhalten. Chlor wurde nach Carius bestimmt.

I. 0,163 g Substanz gaben 0,0563 g AgCl
II. 0,2432 „ „ „ 0,0833 „ AgCl
I. 0,2100 „ „ „ 0,6276 „ CO_2
0,2100 „ „ „ 0,1055 „ H_2O
II. 0,1850 „ „ „ 0,5414 „ CO_2
0,1850 „ „ „ 0,0950 „ H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{28}H_{23}OCl$	I	II
C : 81,91 g %	81,50 g %	81,67 g %
H : 5,5 g %	5,62 g %	5,74 g %
Cl : 8,53 g %	8,54 g %	8,47 g %

Das Chlor ist sehr fest gebunden.

Ich habe versucht, durch Kochen mit Pyridin, Anilin und Dimethylanilin über freier Flamme die Salzsäure abzuspalten. Dabei bekam ich aber nach Entfernung des Amins mit verdünnter Schwefelsäure den Ausgangskörper unverändert zurück.

Benzaldiphenylpropiophenonhydrochlorid + Benzol + Aluminiumchlorid.

Ich habe versucht, das Benzaldiphenylpropiophenonhydrochlorid, dessen Darstellung im vorausstehenden Versuche beschrieben ist, mit Benzol zu kondensieren. Dazu löste ich 2 g des Hydrochlorids in 12 g Benzol und versetzte die Lösung allmählich mit 6 g feinpulverisiertem Aluminiumchlorid. Die Reaktion geht unter stürmischer Entwickelung von Salzsäure vor sich. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen war, kochte ich die Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte. Das Reaktionsgemisch wurde dann nach der bekannten Weise weiter behandelt und der daraus resultierende Körper aus Alkohol + Wasser umkristallisiert. Ich erhielt so schwach gelbe Nadeln; Schmelzpunkt 92°. Nach dem

Umlösen aus heißem Alkohol und Behandeln mit Tierkohle, resultierten schöne weiße Nadeln; Schmelzpunkt 96°. Die Substanz erwies sich als identisch mit Kohlers[1]) Diphenylpropiophenon. Eine Mischprobe dieses Körpers mit dem Kohlerschen Diphenylpropiophenon zeigte keine Veränderung des Schmelzpunktes.

Zur genaueren Identifizierung des Diphenylpropiophenons habe ich dessen Monobromid und Oxim dargestellt.

a) Zur Darstellung des Monobromids versetzte ich eine Lösung von 2 g des Körpers in Chloroform unter gelinder Erwärmung mit 10 %-iger Bromchloroformlösung bis zur dauernden Braunfärbung. Nach dem Verdunsten der Lösung zeigte der Rückstand, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 163°.

b) Das Oxim[2]) erhielt ich in der Weise, daß ich 2 g des Körpers in 20 ccm Alkohol löste und mit Lösungen von 1,4 g salzsaurem Hydroxylamin und 3,3 g Kaliumhydroxyd in je 5 ccm Wasser versetzte und zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmte. Die Lösung wurde dann in kaltes Wasser gegossen, das freie Oxim durch verdünnte Salzsäure ausgefällt, und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Oxim bildete in Übereinstimmung mit Kohlers Angaben schöne glänzende Nadeln. (Schmelzpunkt 130°.)

Durch vorstehende Versuche ist die Idendität des durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Benzaldiphenylpropiophenonhydrochlorid erhaltenen Körpers mit dem Diphenylpropiophenon festgestellt. Bei dieser Reaktion hat das Aluminiumchlorid also nicht kondensierend, sondern spaltend gewirkt.

Benzalacetophenon + Benzaldehyd + Salzsäure.

Das zu den Versuchen benutzte Benzalacetophenon stellte ich aus Acetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch Kondensation mit 10 % Natronlauge dar und reinigte es durch Umkristallisieren aus Alkohol.[3])

Auch in diesem Falle sättigte ich ein Gemisch von 9 g Benzalacetophenon mit 45 g Benzaldehyd bei 0° mit trockener

[1]) Ibid. 31 (642—61).
[2]) A. Chem. J., 31 (642—61).
[3]) B. 29, 1493.

gasförmiger Salzsäure. Der Versuch wurde in einer dickwandigen Pulverflasche angesetzt, die durch einen Kork gut verschlossen war, und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Jeden zweiten Tag beobachtete ich, ob eine Veränderung eingetreten sei. Aber außer einer Farbenänderung, welche gleich beim Einleiten von Salzsäure eintrat, konnte ich nichts wahrnehmen. Nach vier Monaten hatte sich nur eine Kruste von Benzoesäurekristallen abgeschieden. Die Benzoesäure wies ich durch ihre Löslichkeit in Wasser und ihren Smp. nach. Nach Entfernung des unveränderten Benzaldehyds erhielt man unverändertes Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 58°) zurück.

Das von Rolle beschriebene Kondensationsprodukt habe ich nicht gewinnen können.

Benzalverbindung des unsym. Diphenylacetons + Benzaldehyd + Salzsäure.

Der Kondensationsversuch wurde in üblicher Weise ausgeführt:

4 g Benzalverbindung des unsym. Diphenylacetons und 20 g Benzaldehyd sättigte ich bei 0° mit Salzsäure und ließ es vier Monate lang stehen. Die Verbindung hat mit Benzaldehyd und Salzsäure nicht reagiert, denn nach Entfernung des Benzaldehyds erhielt man unverändertes Ausgangsmaterial.

Ebenso erfolglos verliefen die Kondensationsversuche von Benzaldibenzylketon, Cinnamylidenacetophenon, Monobenzaldiäthylketon mit Benzaldehyd und Salzsäure.

Dritter Teil.

Versuche zur Darstellung von Thiobenzilsäure.

A. Theoretischer Teil.

Vor etwa $1^1/_2$ Jahren haben Vorländer und Mittag[1]) bei der Behandlung von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ mit einer durch Schwefelwasserstoff stark gesättigten Natriumalkoholatlösung das bis dahin unbekannte Triphenylthiocarbinol $(C_6H_5)_3C \cdot SH$ erhalten.

An diese Arbeit anknüpfend habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Vorländer die Thiobenzilsäure darzustellen versucht.

Ich ging dabei von Benzil aus. Durch Umlagerung desselben mittels alkoholischen Kali erhält man Benzilsäure, welche durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessiglösung in Diphenylessigsäure übergeführt wurde.[2])

Wenn man nach Zinke[3]) in eine abgewogene Menge Diphenylessigsäure die entsprechende Menge Brom bei einer Temperatur von 145—150° einleitet, so bildet sich in der Hauptsache Bromdiphenylessigsäure $C \cdot Br(C_6H_5)_2 \cdot COOH$.

Aus der Bromdiphenylessigsäure hoffte ich durch Behandeln mit NaHS in alkoholischer Lösung Thiobenzilsäure nach folgendem Reaktionsschema zu erhalten:

[1]) Dissertation, Halle a. S.
[2]) Klingemann: A. 275, 84.
[3]) A. 171, 131.

$$(C_6H_5)_2C \cdot Br\ COOH + NaHS \longrightarrow (C_6H_5)_2C \cdot SH \cdot COOH + NaBr.$$

Bei der Durchführung dieser Reaktion bin ich auf Öle gestoßen, die keinen Schwefel enthielten. Der Versuch wurde sehr oft wiederholt, die Resultate blieben dieselben. Nur einmal habe ich einen festen Körper erhalten, der keinen Schwefel enthielt und sich mit der gleich weiter zu besprechenden Aethoxydiphenylessigsäure identisch erwies.

Da es mir also nicht gelang, die Bromdiphenylessigsäure in Thiobenzilsäure überzuführen, habe ich mit Chlordiphenylessigester das Ziel zu erreichen versucht. Ich ging dabei von Benzilsäure aus. Durch Sättigung einer äthylalkoholischen Lösung derselben mit Chlorwasserstoff erhält man nach H. Klinger[1]) Chlordiphenylessigester.

Beim Umsetzen desselben mit NaHS in alkoholischer Lösung erhielt ich diesmal einen Körper, welcher sich als Diphenylessigester erwies. Der Schwefelwasserstoff also hat hier reduzierend gewirkt.

Wie schon vorher erwähnt wurde, habe ich aus Bromdiphenylessigsäure mit NaHS in Alkohol eine schwefelfreie Säure erhalten. Da ich vermutete, daß in ihr eine Aethoxydiphenylessigsäure vorliege, habe ich die Aethoxydiphenylessigsäure aus Bromdiphenylessigsäure und Natriumäthylat dargestellt.

$$(C_6H_5)_2CBr \cdot COOH + NaOC_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2 \cdot \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} \cdot COOH.$$

Aus Chlordiphenylessigester und Natriummethylat erhielt ich die Methoxydiphenylessigsäure, Schmelzpunkt 108°, während Staudinger,[2]) der die Methylbenzilsäure durch Alkalispaltung des Anlagerungsproduktes von Diphenylketen an Chinon erhielt, den Schmelzpunkt derselben bei 111° angibt.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1913/14 und Anfang Sommersemester desselben Jahres ausgeführt. H. Becker

[1]) A. 389, 262.
[2]) B. 47 (1914) 3149.

und A. Bistrzycki[1]) haben die Thiobenzilsäure nach ihren am 13. November 1914 eingegangenen Berichte dadurch erhalten, daß sie Benzilsäure mit Phenylsenföl in eisessigschwefelsaurer Lösung kondensierten. Dabei bildet sich vermutlich als Zwischenprodukt ein Thiourethan folgender Konstitution.

$$C_6H_5NHCSO\,[C(C_6H_5)_2 \cdot COOH]$$

Dieses Zwischenprodukt lagert sich in einen gut charakterisierten Körper der Formel

$$C_6H_5NHCOS\,[C(C_6H_5)_2\,COOH]$$

um. Kocht man diese N-Phenyl-S-benzhydrylthiocarbamat-α-carbonsäure mit 1 % Kalilauge, so zerfällt sie in Anilin, CO_2 und Thiobenzilsäure.

$$C_6H_5NHCOS\,[C(C_6H_5)_2 \cdot COOH] + H_2O \longrightarrow$$
$$C_6H_5NH_2 + CO_2 + HS\,[C(C_6H_5)_2\,COOH]$$

B. Praktischer Teil.

Bromdiphenylessigsäure + Natriumhydrosulfid in abs. alkoholischer Lösung.

Die zu den Versuchen benutzte alkoholische Lösung von Natriumhydrosulfid wurde jedesmal in nachstehender Weise bereitet.

0,4 g Natrium wurden mit 9 ccm abs. Alkohol versetzt und bei 0° mit über Chlorcalcium getrocknetem Schwefelwasserstoffgas solange gesättigt, bis die Lösung stark nach Schwefelwasserstoff roch.

Die so bereitete Lösung ließ ich dann auf die Bromdiphenylessigsäure einwirken, die ich folgendermaßen erhielt.

In 2 g Diphenylessigsäure wurde die berechnete Menge Bromdampf (ein Mol. Br. zu einem Mol. Diphenylessigsäure) bei 145° eingeleitet. Es entsteht eine hellbraune glasige Masse, welche nach Symons, Zincke[2]) in der Hauptsache Bromdiphenyl-

[1]) B. 47 (1914), 3149.
[2]) A. 171, 131.

essigsäure enthält. Sie wurde in wenig abs. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, und die Lösung mit der berechneten Menge alkoholischer Natriumhydrosulfidlösung (zwei Atome Natrium zu einem Mol. Bromdiphenylessigsäure), welche wie oben angegeben vorbereitet war, zusammengebracht. Es tritt sofort Reaktion unter Erwärmung und Bildung eines feinen kristallinischen Niederschlags ein.

Nach dem Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Kohlendioxyd, versetzte ich die Mischung mit Wasser. Es wurde abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, und die dabei entstandene freie Säure mit Äther aufgenommen. Zur vollkommenen Reinigung der entstandenen Säure schüttelte ich die ätherische Lösung mehrmals mit Natriumcarbonatlösung.

Die Sodalösung übersättigte ich mit Salzsäure und nahm die freiwerdende Säure wiederum in Äther auf.

Nach dem Verdunsten der Lösung erhält man einen teils festen, teils flüssigen Körper. Der feste Körper hat sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als identisch mit der gleich weiter zu besprechenden Aethoxydiphenylessigsäure erwiesen.

Denselben Versuch wiederholte ich mit der Abänderung, daß nachdem die Bromdiphenylessigsäure mit Natriumhydrosulfid zusammengebracht war, sofort die Mischung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter ständigem Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff eine Stunde lang gekocht wurde. Weiter verfuhr ich wie oben angegeben ist, aber die ätherische Lösung ließ diesmal nach dem Verdunsten des Äthers nur zähe Flüssigkeiten zurück. Diese wurden zur Prüfung auf Schwefelgehalt durch Oxydation mit konz. Salpetersäure untersucht, aber Barytwasser gab keine Fällung von Bariumsulfat, das erhaltene Produkt war demnach schwefelfrei.

Nach dem Trocknen im Vakuumexsikator stellten sie zähe Öle dar, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnten. Ihre weitere Verarbeitung mußte deshalb aufgegeben werden.

Bromdiphenilessigsäure + Natriumäthylat.

2 g Diphenylessigsäure die nach Symons und Zincke in Bromdiphenylessigsäure übergeführt war, löste ich in wenig abs. Alkohol und brachte dazu eine Lösung von 0,4 g Natrium in

10 ccm abs. Aethylalkohol. Nach dem Stehen über Nacht gab ich Wasser hinzu und fällte mit Salzsäure aus. Der abgesaugte und getrocknete Niederschlag zeigte, aus Benzol + Petroläther umkristallisiert, den Schmelzpunkt 111°.

I. 0,2842 g Substanz gaben 0,7814 g CO_2
„ „ „ „ 0,1725 „ H_2O
II. 0,4268 „ „ „ 1,1794 „ CO_2
„ „ „ „ 0,2475 „ H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_3$	I	II
C: 75,00 g %	74,99 g %	75,34 g %
H: 6,25 „ „	6,8 „ „	6,4 „ „

Die Säure wurde mit $\frac{n}{10}$ Barytlösung und Phenolphtalein als Indikator titriert und dadurch ihr Aequivalentgewicht bestimmt.

Ich habe die Substanz jedes Mal in 18 ccm abs. Alkohol und 7 ccm Wasser gelöst. Diese 18 ccm abs. Alkohol und 7 ccm Wasser verbrauchten zur Neutralisation 0,12 ccm $\frac{n}{10}$ Barytlösung. Diese 0,12 ccm wurden bei Titration abgezogen, so daß sich dann folgende Werte ergaben.

I. 0,1044 g Substanz haben neutralisiert 4,0 ccm $\frac{n}{10}$ Barytlösung.

II. 0,1026 g Substanz haben neutralisiert 3,9 ccm $\frac{n}{10}$ Barytlösung.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_3$	I	II
A · G · 256 g %	261 g %	263 g %.

Bromdiphenylessigsäure + Natriummethylat.

Zur Gewinnnng der entsprechenden Methoxyverbindung führte ich 2 g Diphenylessigsäure in Bromdiphenylessigsäure über, löste diese in Methylalkohol und brachte die Lösung mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol zusammen. Das Gemisch erwärmt sich und nach Ablauf eines Tages erstarrt es zu einem Kristallbrei, welcher abgesaugt, getrocknet und in kaltem Wasser gelöst wurde. Die abfiltrierte wässrige Lösung

gab nach Zusatz von Salzsäure im Überschusse, kleine weiße Nadeln, die abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol oder kochendem Wasser umkristallisiert wurden. Der auf diese Weise erhaltene Körper schmilzt bei 108°, während Staudinger[1]) den Schmelzpunkt desselben bei 111—112° angibt.

I. 0,1266 g Substanz gaben 0,3464 g CO_2
„ „ „ „ 0,0677 „ H_2O
II. 0,1500 „ „ „ 0,4075 „ CO_2
„ „ „ „ 0,0777 „ H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{14}O_3$	I	II
C: 74,3 g %	74,25 g %	74,1 g %
H: 5,7 „ „	5,98 „ „	5,79 „ „

Chlordiphenylessigester + Natriumhydrosulfid in alkoholischer Lösung.

Der zu den Versuchen benutzte Chlordiphenylessigester wurde nach H. Klinger[2]) durch Sättigung einer Lösung von Benzilsäure in Aethylalkohol mit gasförmiger trockener Salzsäure dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert.

2 g des so erhaltenen Esters brachte ich mit einer Lösung von 0,34 g Natrium in 7 ccm abs. Alkohol, welche vorher genau wie beim vorangehenden Versuche, mit Schwefelwasserstoff stark gesättigt war, zusammen.

Die Mischung wurde sofort in kochendes Wasser getaucht und eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler unter ständigen Einleiten von Schwefelwasserstoff gekocht.

Nach Zusatz von Wasser scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch ein Öl aus, das beim Abkühlen zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Auf dem Tonteller getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt das Produkt bei 58°. Beim Umkristallisieren aus Alkohol blieb ein großer Teil unlöslich zurück, der sich durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Kristallform und Brennbarkeit mit blauer Flamme und charakteristischem Geruche von SO_2 als reiner Schwefel erwies. Der bei 58° schmel-

[1]) A. 380, 252.
[2]) A. 381, 262.

zende Körper hat sich als identisch mit dem von Symons-Zincke[1]) dargestellten Diphenylessigsäureäthylester erwiesen.

Zur genaueren Identifizierung wurde es analysiert.

I. 0,2031 g Substanz gaben 0,5972 g CO_2
0,2031 „ „ „ 0,1328 „ H_2O
II. 0,2200 „ „ „ 0,6441 „ CO_2
0,2200 „ „ „ 0,1327 „ H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_2$	I	II
C : 80,0 g %	80,23 g %	79,85 g %
H : 6,7 g %	6,82 g %	6,75 g %

Ferner wurde der Ester verseift und die daraus gewonnene Säure näher untersucht.

0,5 g Ester verseifte ich mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd durch dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dabei scheidet sich das Kaliumsalz der Diphenylessigsäure als Niederschlag aus. Diesen saugte ich ab, trocknete und löste ihn in kaltem Wasser. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheiden sich kleine Nadeln ab, welche aus Alkohol umkristallisiert bei 145° schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure nicht die charakteristische rote Färbung der Benzilsäure geben. Es wurde Mischprobe desselben Körpers mit der nach Klingemann[2]) dargestellten Diphenylessigsäure vorgenommen, der Schmelzpunkt blieb unverändert.

Die Aequivalentgewichtsbestimmung erfolgte durch Titration mit $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$.

Da ich in alkoholischer Lösung gearbeitet habe, so mußte dieselbe Korrektur, wie bei Aethoxydiphenylessigsäure angebracht werden.

0,1608 g Substanz haben neutralisiert 7,5 ccm $\frac{n}{10}$ Barytlösung.

0,1675 g Substanz haben neutralisiert 7,95 ccm $\frac{n}{10}$ Barytlösung.

[1]) B. II, 1464.
[2]) A. 275, 84.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_2$	I	II
A. G. 212	214 g %	210 g %

Es darf somit als erwiesen gelten, daß Schwefelnatron und Schwefelwasserstoff den Diphenylchloressigester zu Diphenylessigester reduzieren.

Vorliegende Arbeit wurde vom Wintersemester 1912/13 bis Wintersemester 1914/15 im Chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Vorländer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Vorländer spreche ich für Anregung und förderliche Leitung derselben sowie für das mir in deren Verlauf erwiesene lebhafte Interesse und Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 1. (14.) Januar 1891 wurde ich, Menelaos Gr. Tsitsis, als Sohn des Fabrikbesitzers Gregoir A. Tsitsis und seiner Ehefrau Anna, geborene Petridis zu Naussi (Griechenland) geboren.

Meinen Schulunterricht erhielt ich auf dem Griechischen Gymnasium zu Saloniki, welches ich Juni 1909 mit dem Zeugnis der Reife verlies.

Ich studierte zunächst sechs Semester an der Universität zu Leipzig Chemie, wo ich im Juli 1912 das Verbandsexamen bestand. Dann studierte ich weitere fünf Semester an der Universität zu Halle a. S. dasselbe Fach.

Meine mündliche Prüfung bestand ich am 1. Mai 1915.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten.

In Leipzig: Le Blanc, Hantsch, Heller, Pfeffer, Rassow, Rinne, Schäfer, Scheiber, Wiener.

In Halle: Beschke, Dorn, Krüger, Menzer, Schulze, Vorländer.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.